

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-274822

(43)Date of publication of application : 25.09.2002

(51)Int.Cl. C01B 25/32
C01B 25/45

(21)Application number : 2001-084242 (71)Applicant : ASAHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 23.03.2001 (72)Inventor : SONOBE KENYA

(54) METHOD FOR PRODUCING NEEDLE APATITE PARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a production method by which fine apatite particles which have been highly made acicular, and are suitable for use to the material for the living body, the material for packing into a column or the like, and the material for reinforcing plastics and rubber as well can be obtained at a high yield.

SOLUTION: In the production method for the acicular apatite particles, the raw material consisting of (A) a calcium compound, a phosphorus compound and/or a calcium phosphate compound, (B) a compound of metal other than calcium, and (C) a fluorine compound is mixed with a solvent (D) consisting of at least one kind selected from water and a hydrophilic organic solvent, and this mixture is subjected to hydrothermal synthesis.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted]

registration]

[Date of final disposal for
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-274822

(P 2 0 0 2 - 2 7 4 8 2 2 A)

(43) 公開日 平成14年 9 月25日 (2002. 9. 25)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C01B 25/32		C01B 25/32	Z
25/45		25/45	D

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全11頁)

(21) 出願番号 特願2001-84242 (P 2001-84242)

(22) 出願日 平成13年 3 月23日 (2001. 3. 23)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

(72) 発明者 園部 健矢

宮崎県延岡市旭町 6 丁目 4100 番地 旭化成
株式会社内

(54) 【発明の名称】 針状アパタイト粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 生体用材料、カラムなどの充填用材料、更にはプラスチックやゴムの補強用材料などの用途に好適な、微細でかつ高度に針状化したアパタイト粒子を高収率で得ることができる製造方法の提供。

【解決手段】 (A) カルシウム化合物、リン化合物、および/またはリン酸カルシウム化合物と (B) カルシウム以外の金属化合物、(C) フッ素化合物からなる原料を (D) 水または親水性有機溶媒から選ばれた少なくとも 1 種からなる溶媒と混合し、水熱合成することを特徴とする針状アパタイト粒子の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) カルシウム化合物、リン化合物、および／またはリン酸カルシウム化合物と (B) カルシウム以外の金属化合物、(C) フッ素化合物からなる原料を (D) 水または親水性有機溶媒から選ばれた少なくとも1種からなる溶媒と混合し、水熱合成することを特徴とする針状アパタイト粒子の製造方法。

【請求項2】 水熱合成が120℃以上かつ加圧条件下で行われることを特徴とする請求項1記載の針状アパタイト粒子の製造方法。

【請求項3】 (B) の金属元素が、Sr, Ba, Pb, Zn, Cd, Mg, Fe, Mn, Ni, Cu, Hg, Al, Y, Ce, Nd, La, Dy, Euから選ばれた少なくとも1種類であることを特徴とする請求項1または2記載の針状アパタイト粒子の製造方法。

【請求項4】 請求項1記載の原料において、金属原子とリンとのモル比 $(Ca + X) / P$ (Xはカルシウム以外の金属) が、1.10～1.60であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の針状アパタイト粒子の製造方法。

【請求項5】 請求項1記載の原料において、カルシウムとカルシウム以外の金属原子とのモル比、即ち Ca / X (Xはカルシウム以外の金属) が、1.00～100であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の針状アパタイト粒子の製造方法。

【請求項6】 請求項1記載の原料において、金属原子とフッ素とのモル比 $(Ca + X) / F$ (Xはカルシウム以外の金属) が、1.0～100.0であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の針状アパタイト粒子の製造方法。

【請求項7】 請求項1から6のいずれかに記載の方法によって製造されたことを特徴とする、金属原子とリンとのモル比 $(Ca + X) / P$ (Xはカルシウム以外の金属) が、1.15～2.00であり、平均繊維径が100nm以下、かつ平均アスペクト比が10以上であることを特徴とする針状アパタイト粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、針状アパタイト粒子の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 アパタイトは人体の骨を形成する物質と同じ組成であり、生体内に埋入された場合、生体との親和性が良く、自家骨との接合性も良いので、焼結したアパタイトが、人工骨や人工歯などの代替材料として用いられている。また蛋白質との親和性やアパタイト自体の有するイオン交換能を利用してクロマトグラフィー用の充填材やイオン交換材などにも用いられている。このような焼結体やカラムの充填材としてアパタイトを用いる場合、一般的には、その粒子のサイズが微細であり、ま

たその形状は針状であるほうが、比表面積が大きく、密な充填が可能となるため、特性がよいとされている。またアパタイトをプラスチックやゴム等を強化するために、フィラーとしても利用されているが、この目的で用いる場合にも、微細でかつ針状である方が補強効果に優れる。このように、各種用途において、微細かつ高度に針状化したアパタイト粒子の製造が強く求められている。

【0003】 アパタイトの製造方法としては、一般的には、(1) 湿式合成法、(2) 水熱合成法、(3) 乾式合成法が用いられる。より具体的には、(1) 湿式法は、カルシウム塩水溶液とリン酸塩水溶液を反応させて原子量比 $Ca / P = 1.40 \sim 1.67$ の微粒子状のリン酸カルシウムを得る方法であり、その具体例としては、特開平1-167209号公報に開示されている製造方法、すなわち、塩化カルシウムとリン酸水素二カリウムの懸濁水溶液をPH4以上、70℃程度に保った条件下で、生成するヒドロキシアパタイトを熟成させる方法を挙げることができる。(2) 水熱合成法は、その具体例としては、特公昭59-51485号公報に開示されている方法、すなわち、リン酸水素カルシウム2水和物(又はリン酸水素カルシウム)に水酸化カルシウムを加えて、オートクレーブ中で200～400℃、15～200気圧の熱水条件下で反応させる方法を挙げることができる。

【0004】 また、吉村昌弘らにより、日本化学会誌、1991, (10)、p.1402から1407で開示されている方法、すなわち、低結晶性アパタイトにエチレンジアミン四酢酸などの添加物を加えて、水熱合成する方法も挙げることができる。この方法を用いた場合、針状化したアパタイトが得られるとされている。(3) 乾式合成法は、その具体例としては、特公昭59-51458号公報に開示されている方法、すなわち、オクタカルシウムフォスフェートにカルシウム化合物を加え1000℃～1300℃で固相反応させる方法を挙げることができる。しかしながら、本発明者らの検討によると、前記の従来技術では、微細で高度に針状化したアパタイトを高収率で得ることは難しく、このため、アパタイトの各種用途への応用が著しく制限されているというのが現状であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、生体用材料、カラムなどの充填材、更にはプラスチックやゴムなどの補強材などの各種用途に好適な、微細でかつ高度に針状化したアパタイトを効率的にかつ安価に得る製造方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは前記課題を解決する目的で、鋭意研究を重ねた結果、カルシウム化合物、リン化合物、特定の金属化合物、およびフッ素化

合物を原料とし、特定の条件下で水熱合成することで、微細でかつ高度に針状化したアパタイトを効率的に合成できることを見出し、本発明をなすに至った。すなわち、本発明は、下記の通り。

【0007】1. (A) カルシウム化合物、リン化合物、および/またはリン酸カルシウム化合物と (B) カルシウム以外の金属化合物、(C) フッ素化合物からなる原料を (D) 水または親水性有機溶媒から選ばれた少なくとも1種からなる溶媒と混合し、水熱合成することを特徴とする針状アパタイト粒子の製造方法。

2. 水熱合成が120℃以上かつ加圧条件下で行われることを特徴とする1. 記載の針状アパタイト粒子の製造方法。

3. (B) の金属元素が、Sr, Ba, Pb, Zn, Cd, Mg, Fe, Mn, Ni, Cu, Hg, Al, Y, Ce, Nd, La, Dy, Euから選ばれた少なくとも1種類であることを特徴とする1. または2. 記載の針状アパタイト粒子の製造方法。

4. 前記1. 記載の原料において、金属原子とリンとのモル比 $(Ca + X) / P$ (Xはカルシウム以外の金属) が、1.10~1.60であることを特徴とする1. ~3. のいずれかに記載の針状アパタイト粒子の製造方法。

【0008】5. 前記1. 記載の原料において、カルシウムとカルシウム以外の金属原子とのモル比、即ち Ca / X (Xはカルシウム以外の金属) が、1.00~1.000であることを特徴とする1. ~4. のいずれかに記載の針状アパタイト粒子の製造方法。

6. 前記1. 記載の原料において、金属原子とフッ素とのモル比 $(Ca + X) / F$ (Xはカルシウム以外の金属) が、1.0~100.0であることを特徴とする1. ~5. のいずれかに記載の針状アパタイト粒子の製造方法。

7. 前記1. から6. のいずれかに記載の方法によって製造されたことを特徴とする、金属原子とリンとのモル比 $(Ca + X) / P$ (Xはカルシウム以外の金属) が、1.15~2.00であり、平均繊維径が100nm以下、かつ平均アスペクト比が10以上であることを特徴とする針状アパタイト粒子。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明は、微細でかつ高度に針状化したアパタイト粒子を得るための水熱合成法に係わる。本発明で用いられる (A) のカルシウム化合物とは、リンまたはフッ素を含まないカルシウム化合物であり、水溶性カルシウム化合物や難溶性カルシウム化合物など非限定的に使用できる。

【0010】水溶性カルシウム化合物としては、例えば、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、蟻酸カルシウム、酢酸カルシウムや、エチレンジアミン四酢酸カルシ

ウム錯体やシクロヘキサジアミン四酢酸カルシウム錯体、グリコールエーテルジアミン四酢酸カルシウム錯体、ジエチレントリアミン五酢酸カルシウムなどのカルシウム錯体化合物、フマル酸カルシウム、酒石酸カルシウム、リンゴ酸カルシウム、こはく酸カルシウム等の有機カルシウム化合物、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

【0011】難溶性カルシウム化合物としては、例えば、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、フッ化カルシウム、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。この中でも、コストの面から好ましくは炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、塩化カルシウム、フッ化カルシウム、硝酸カルシウムであり、さらに微細で針状化したアパタイトを得る観点から、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、フッ化カルシウムがより好ましい。これらは一種類で用いてもよいし、または二種類以上組み合わせ用いても良い。

【0012】該カルシウム化合物の製造方法は特に制限されるものでなく、例えば炭酸カルシウムの場合を例にとると、天然材の粉碎品であっても、化学的に合成されたものであってもかまわない。また、その結晶形態や形状も特に制限されるものではなく、炭酸カルシウムの場合を例にとると、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、コロイド炭酸カルシウム、アラゴナイト型炭酸カルシウム、バテライト型炭酸カルシウム、針状型炭酸カルシウムなど、あるいはこれらの混合品など、いずれを用いてもかまわない。

【0013】本発明で用いられる (A) のリン化合物とは、本発明で定義するリン酸カルシウム化合物を除くリン化合物であり、非限定的に使用できるが、例えば、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸と、それらのアンモニウムまたはナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、銅、アルミニウムなどの金属との塩類や、リン酸エステル化合物類、次亜リン酸エステル化合物類を用いることができる。好ましいリン酸エステル化合物は、下記一般式で示される。

$(RO)_nPO(OH)_{3-n}$

【0014】ここで、nは1、2あるいは3を表し、Rはアルキル基、フェニル基、あるいはそれらの基の一部が炭化水素基などで置換された置換基アルキル基であることが好ましい。前記一般式内の (RO) 基は、同じでも異なってもよい。前記のRとしては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ラウリル基、トリデシル基、ステアリル基、オレイル基などの脂肪族基、フェニル基、ピフェニル基などの芳香族基、あるいはヒドロキシ基、メチル基、エチル基、プロピル基、t-ブチル基、ノニル基、メトキシ基、エトキシ基などの置換基を有する芳香族基などを

挙げることができる。

【0015】この中でも、より好ましいものとしては、具体的には、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリブトキシエチル、リン酸トリス（2-エチルヘキシル）、リン酸トリフェニル、リン酸ジフェニルクレシル、リン酸トリクレシル、リン酸ビフェニル、リン酸トリス（2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル）、リン酸トリス（1, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル）、リン酸トリス（ジメチルフェニル）、リン酸トリス（イソプロピルフェニル）、リン酸オクチルジフェニルなど、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。最も好ましいものとしては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチルあるいはこれらの混合物を挙げることができる。好ましい亜リン酸エステル化合物は、下記一般式で示される。



【0016】ここで、*n*は1、2あるいは3を表し、*R*はアルキル基、フェニル基、あるいはそれらの基の一部が炭化水素基などで置換された置換基アルキル基を表す。前記一般式内の（*RO*）基は、同じでも異なってもよい。前記の*R*としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ラウリル基、トリデシル基、ステアリル基、オレイル基などの脂肪族基、フェニル基、ビフェニル基などの芳香族基、あるいはヒドロキシ基、メチル基、エチル基、プロピル基、*t*-ブチル基、ノニル基、メトキシ基、エトキシ基などの置換基を有する芳香族基などを挙げることができる。

【0017】この中でも、より好ましいものとしては、具体的には、亜リン酸エチル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジプロピル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリプロピル、亜リン酸トリブチル、亜リン酸トリオクチル、亜リン酸トリブトキシエチル、亜リン酸トリス（2-エチルヘキシル）、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ジフェニルクレシル、亜リン酸トリクレシル、亜リン酸ビフェニル、亜リン酸トリス（2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル）、亜リン酸トリス（1, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル）、亜リン酸トリス（ジメチルフェニル）、亜リン酸トリス（イソプロピルフェニル）、亜リン酸オクチルジフェニルなど、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

【0018】本発明においては、前記リン酸エステルあるいは亜リン酸エステルは、1種で用いてもよいし、2種以上、例えばリン酸トリエチルと亜リン酸トリフェニルを混合して用いるように、組み合わせてもかまわな

い。これらリン化合物のなかでも、コストの面から好ましくは、リン酸とそのアンモニウムまたは金属との塩類やリン酸エステル類であり、さらに微細で針状化したアパタイトを得る観点から、リン酸やそのカリウム、マグネシウム、カルシウム、銅、アルミニウムとの塩類、リン酸トリエチル、リン酸トリメチルがより好ましく、最も好ましくはリン酸やそのカリウム、マグネシウム、アルミニウムとの塩類である。これらは一種類で用いてもよいし、または二種類以上組み合わせ用いても良い。

【0019】本発明で用いられる（A）のリン酸カルシウム化合物とは、リン酸一水素カルシウム（ $CaHPO_4 \cdot mH_2O$ 、但し $0 \leq m \leq 2$ である。）、二リン酸二水素カルシウム（ $CaH_2P_2O_7$ ）、リン酸二水素カルシウム一水和物（ $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ ）、二リン酸カルシウム（ α -および β - $Ca_2P_2O_7$ ）、リン酸三カルシウム（ α -および β - $Ca_3(PO_4)_2$ ）、リン酸四カルシウム（ $Ca_4(PO_4)_3O$ ）、リン酸八カルシウム五水和物（ $Ca_8H_2(PO_4)_5 \cdot 5H_2O$ ）、亜リン酸カルシウム一水和物（ $CaHPO_3 \cdot H_2O$ ）、次亜リン酸カルシウム（ $Ca(H_2PO_2)_2$ ）や、これらの混合物などを挙げることができる。

【0020】なかでも、微細で針状化したアパタイトを得る観点から、リン酸一水素カルシウム（ $CaHPO_4 \cdot mH_2O$ 、但し $0 \leq m \leq 2$ である。）、リン酸三カルシウム（ α -および β - $Ca_3(PO_4)_2$ ）、リン酸八カルシウム五水和物（ $Ca_8H_2(PO_4)_5 \cdot 5H_2O$ ）が好ましく、最も好ましくは、リン酸一水素カルシウム（ $CaHPO_4 \cdot mH_2O$ 、但し $0 \leq m \leq 2$ である。）、リン酸八カルシウム五水和物（ $Ca_8H_2(PO_4)_5 \cdot 5H_2O$ ）である。これらは一種類で用いてもよいし、または二種類以上組み合わせ用いても良い。

【0021】本発明では、原料（A）として、上記カルシウム化合物とリン化合物の組み合わせ、カルシウム化合物とリン酸カルシウム化合物の組み合わせ、リン化合物とリン酸カルシウム化合物の組み合わせ、もしくはカルシウム化合物、リン化合物、リン酸カルシウム化合物の組み合わせ、さらにリン酸カルシウム単独など、任意に選択して使用することができる。なかでも安価で大量に針状のアパタイトを得るといった観点から、好ましくは、炭酸カルシウムおよび／または水酸化カルシウムおよび／またはフッ化カルシウムと、リン酸、リン酸エステル類、リン酸一水素カルシウム、リン酸三カルシウム、リン酸八カルシウム五水和物の組み合わせであり、さらに好ましくは炭酸カルシウムおよび／またはフッ化カルシウムと、リン酸一水素カルシウム、リン酸三カルシウム、リン酸八カルシウム五水和物の組み合わせである。

【0022】本発明で用いられる（B）カルシウム以外

の金属化合物とは、特に限定されないが、好ましくは、Sr, Ba, Pb, Zn, Cd, Mg, Fe, Mn, Ni, Cu, Hg, Al, Y, Ce, Nd, La, Dy, Euの元素を含む化合物をあげることができる。例えば、金属水酸化物（水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、水酸化アルミニウムなど）、金属塩化物（塩化マグネシウム、塩化ストロンチウム、塩化バリウム、塩化アルミニウムなど）、金属フッ化物（フッ化マグネシウム、フッ化バリウム、フッ化ストロンチウム、フッ化リチウム、フッ化アルミニウムなど）、金属臭化物（臭化アルミニウム、臭化コバルト、臭化ストロンチウムなど）、金属ヨウ化物（ヨウ化鉛、ヨウ化バリウムなど）、金属酸化物（酸化マグネシウム（軽質や重質など）、酸化アルミニウム、酸化カドニウム、酸化タリウム、など）、金属アルコキシド（アルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、マグネシウムエトキシドなど）、炭酸金属塩（炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、炭酸アルミニウムなど）、硫酸金属塩（硫酸ニッケル、硫酸マグネシウム、硫酸マンガンなど）、硝酸金属塩（硝酸アルミニウム、硝酸カドニウム、硝酸ストロンチウムなど）、過塩素酸金属塩（過塩素酸マグネシウム、過塩素酸バリウムなど）、ケイ酸金属塩（ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウムなど）などの無機金属化合物や、金属元素とモノカルボン酸との化合物（酢酸銅、酢酸鉛、安息香酸マンガン、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸バリウムなど）、金属元素とジカルボン酸との化合物（シュウ酸バリウム、シュウ酸マグネシウム、シュウ酸ユウロピウム、シュウ酸ランタンなど）、金属元素とトリカルボン酸との化合物（クエン酸マグネシウム、クエン酸銅2.5水和物など）、金属元素とリン酸の化合物（リン酸水素バリウム第二、リン酸銅、リン酸鉄、リン酸マンガン、リン酸マグネシウム第二および第三、オルトリン酸アルミニウム、二リン酸銅四水和物）などを挙げることができる。

【0023】これら原料は、1種で用いても良いし、2種以上組み合わせて用いても良い。2種以上組み合わせる場合には、例えば水酸化マグネシウムと炭酸マグネシウムとの混合物のように、同種の金属元素を含有する化合物を組み合わせても良いし、例えば、炭酸マグネシウムと水酸化アルミニウムとの混合物のように、異種の金属元素を含有する化合物を組み合わせても良い。本発明では、これら化合物の中でも、コスト面や、結晶の形状から判断して、金属水酸化物、金属フッ化物、金属塩化物、炭酸金属塩および金属とリン酸の化合物あるいはこれらの混合物が好ましく用いられる。さらに、亜鉛、マグネシウム、鉄、ニッケル、銅、アルミニウム、鉄の水酸化物、フッ化物、塩化物、炭酸塩、およびリン酸との化合物あるいはこれらの混合物が好ましく、その中でも

マグネシウム、鉄、銅の水酸化物、フッ化物、塩化物、炭酸塩、およびリン酸との化合物あるいはこれらの混合物がより好ましく、最も好ましくは、マグネシウム、鉄、銅とリン酸との化合物である。

【0024】本発明で用いられる(C)フッ素化合物とは、フッ素を含有する化合物で有れば非限定的に使用できるが、好ましくは、フッ化水素やフッ化カルシウム、フッ化アルミニウム、フッ化マグネシウム、フッ化アンモニウム、フッ化バリウムなどの金属のフッ化物や、ヘキサフルオロケイ酸、ヘキサフルオロケイ酸ナトリウム、ヘキサフルオロケイ酸マグネシウム六水和物などのフルオロケイ酸塩類およびこれらの混合物などをあげることができる。これらのなかでも針状の粒子を得る観点から、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウムなどの金属のフッ化物が好ましい。これらは一種類で用いてもよいし、または二種類以上組み合わせて用いても良い。

【0025】本発明の前記原料(A)カルシウム化合物、リン化合物、および／またはリン酸カルシウム化合物、(B)カルシウム以外の金属化合物、(C)フッ素化合物において、金属原子に対するリンのモル比、すなわち $(Ca + X) / P$ (Xはカルシウム以外の金属)は特に限定されないが、針状のアパタイトを効率的に得るといった観点で、 $(Ca + X) / P$ (Xはカルシウム以外の金属)が1.00~2.00の範囲になるように配合するのが好ましく、1.10~1.60の範囲がより好ましく、1.20~1.55の範囲が最も好ましい。

$(Ca + X) / P$ (Xはカルシウム以外の金属)が上記範囲を外れた場合には、微細で針状化したアパタイトが得られにくくなる傾向にある。

【0026】本発明の前記原料(A)カルシウム化合物、リン化合物、および／またはリン酸カルシウム化合物、(B)カルシウム以外の金属化合物、(C)フッ素化合物において、カルシウムに対するカルシウム以外の金属のモル比、即ち Ca / X (Xはカルシウム以外の金属)は特に限定されないが、針状のアパタイトを効率的に得るといった観点で、 Ca / X (Xはカルシウム以外の金属)が、1.00~1000の範囲になるように配合することが好ましく、3.00~500の範囲がより好ましく、5.00~100の範囲が最も好ましい。 Ca / X (Xはカルシウム以外の金属)が上記範囲を外れた場合には、微細で針状化したアパタイトが得られにくい傾向にある。

【0027】本発明の前記原料(A)カルシウム化合物、リン化合物、および／またはリン酸カルシウム化合物、(B)カルシウム以外の金属化合物、(C)フッ素化合物において、金属原子に対するフッ素のモル比 $(Ca + X) / F$ (Xはカルシウム以外の金属)は特に限定されないが、針状のアパタイトを効率的に得るといった観点で、 $(Ca + X) / F$ (Xはカルシウム以外の金属)が、0.10~1000の範囲になるように配合す

ることが好ましく、0.50～500の範囲がより好ましく、1.00～100の範囲が最も好ましい。(Ca+X)/F (Xはカルシウム以外の金属)が上記範囲を外れた場合には、微細で針状化したアパタイトが得られにくい傾向にある。

【0028】本発明の(D)水または親水性有機溶媒の中から選ばれた少なくとも1種からなる溶媒における、親水性有機溶媒とは、水と相溶する溶媒であれば特に限定しないが、好ましいものとしては、例えばメタノール、エタノール、エチレングリコール等のアルコール系溶媒やN,N-ジメチルホルムアミド、アセチルアセトアミド等のアミド系溶媒、その他アセトン、ジエチルエーテル、ジメチルスルフォキシドなど、あるいはこれらの混合物を挙げるができる。また水と上記親水性有機溶媒とを混合して用いてもかまわない。

【0029】混合する場合の配合割合については特に限定されないが、両者が相分離しない程度が好ましい。原料液における混合原料濃度、すなわち(D)溶媒の質量に対する(A)、(B)および(C)の総質量比は特に限定されるものではないが、原料液が均一溶解あるいは懸濁液となる混合原料濃度を任意に選んで用いればよい。好ましくは(D)の質量100質量部に対して、

(A)、(B)および(C)の総質量は0.01～200質量部であり、さらに好ましくは0.5～100質量部であり、より好ましくは1～50質量部である。上記範囲を外れた場合、針状化したアパタイトが得られにくい傾向にある。

【0030】前記原料液を構成する(A)、(B)、(C)、(D)を配合する順序、および方法は特に限定されない。また攪拌機、超音波、あるいはホモジナイザーなどによって攪拌した状態で混合してもかまわない。本発明においては、原料液を均一溶解溶液あるいは懸濁液として長時間安定化するために、必要に応じて、分散剤あるいはカップリング剤などを添加してもかまわない。

【0031】前記分散剤は、特に制限するものではなく、公知の分散剤を用いることができる。例えば、「分散・凝集の解明と応用技術、1992年」(北原文雄監修・株式会社テクノシステム発行)の232～237ページに記載されているようなアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン系界面活性剤などを用いることができる。これらの中でもアニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤を用いることが好ましく、特に、価格および物性の観点から、クエン酸ナトリウム、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸アンモニウム、ショ糖ステアリン酸エステルなどのショ糖エステル類などを用いることがより好ましい。前記カップリング剤は、特に制限するものではなく、公知のカップリング剤を用いることができる。中でも、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤が好ましい

ものとして挙げるができる。

【0032】シラン系カップリング剤としては、トリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(1,1-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-メチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、トリアミノプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-4,5ジヒドロイミダゾールプロピルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、N,O-(ビストリメチルシリル)アミド、N,N-ビス(トリメチルシリル)ウレアなど、あるいはこれらの混合物を挙げるができる。

【0033】この中でもγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(1,1-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのアミノシランおよびエポキシシランが経済性に優れ、取り扱い易いため、好ましく用いられる。チタン系カップリング剤は、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(1,1-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネートイソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ(N-アミドエチル、アミノエチル)チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネートなど、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

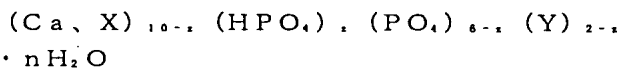
【0034】前記原料(A)、(B)および(C)を溶媒(D)に配合する温度は、取り扱い易さという観点から、好ましくは100℃未満であり、より好ましくは7

0℃未満であり、更に好ましくは40℃未満である。本発明のアパタイト合成温度は特に限定されないが、針状の粒子を得るといった観点から、120℃以上の温度条件でかつ加圧条件下で行う水熱合成が好ましく用いられる。さらに、微細でかつ針状化したアパタイトを効率的に得るといった観点から、好ましくは150℃～400℃であり、より好ましくは200℃～375℃である。

【0035】また、水熱合成の圧力は、加圧下であれば特に限定されないが、微細でかつ針状化したアパタイトを効率的に得るといった観点から、好ましくは0.5MPa以上であり、より好ましくは1.0MPa以上であり、更には1.5MPa以上であり、最も好ましくは2.0MPa以上である。水熱合成の方法は、特に限定はされないが、例えば原料液をオートクレーブなどの反応容器に封入し、窒素などの不活性ガスで置換したあと、密閉状態で前記温度条件下、飽和水蒸気圧程度の圧力条件下で行う方法や、あるいは水熱合成中に、反応容器から水あるいは親水性溶媒を抜き出し、飽和水蒸気圧より低い圧力で行う方法や、これらを組み合わせた方法などを用いることができる。

【0036】本発明で用いられる水熱合成を行う装置は、オートクレーブなどの耐圧反応容器を用いることができ、特に限定されるものではない。中でも針状アパタイト粒子を得るといった観点から、攪拌装置を装備しているオートクレーブ型反応容器が最も好ましい。水熱合成時間は、反応を完結させるため、任意に決めることができるが、0.5時間以上とすることが好ましく、さらに好ましくは2時間以上である。

【0037】本発明のアパタイトとは、下記一般式で示される。



ここで、 $0 \leq z < 1$ 、 $0 \leq n \leq 16$ であり、(X)はカルシウム以外の金属元素、また(Y)は陰イオンまたは陰イオン化合物であるが、 $0 \leq z < 0.5$ 、 $0 \leq n \leq 4$ であることがより好ましい。カルシウム以外の金属元素(X)は含有してもしなくても差し支えなく、カルシウムと、元素周期律表の1、2(カルシウムを除く)、3、4、5、6、7、8、11、12、13族元素およびスズ、鉛などとの混合物であってもかまわない。この中でも、本発明においては、微細でかつ針状のアパタイト粒子を得るといった観点から、カルシウム以外の金属元素としては、2族元素であるマグネシウム、ストロンチウム、バリウム、銅、さらに鉄、あるいはこれらの2種以上からなる混合物であることが特に好ましい。金属元素中のカルシウムの割合は、70mol%以上程度、好ましくは80mol%程度以上である。上記範囲を外れた場合には、微細でかつ針状化したアパタイト粒子となりにくい傾向にある。

【0038】前記一般式中の(Y)で示される陰イオン

または陰イオン化合物としては、水酸イオン(OH^-)、フッ素イオン(F^-)、塩素イオン(Cl^-)などを挙げることができる。これら陰イオン元素または陰イオン化合物は1種であっても、2種以上であってもかまわない。また、前記一般式中のリン酸水素イオン(HPO_4^{2-})、リン酸イオン(PO_4^{3-})、あるいは(Y)の一部が炭酸イオン(CO_3^{2-})に置換した炭酸含有アパタイトであってもよい。

【0039】本発明に置いては、前記アパタイト型化合物の中、カルシウムとカルシウム以外の金属元素を含有した水酸アパタイト((Y)が水酸イオン)、フッ素化アパタイト((Y)の一部または全部がフッ素イオン)、塩素化アパタイト((Y)の一部または全部が塩素イオン)、炭酸含有水酸アパタイト、炭酸含有フッ素化アパタイト、炭酸含有塩素化アパタイト、さらには、これらの混合物が最も好ましく用いられる。また、この場合、全金属元素とリンとのモル比($Ca+X)/P$ (Xはカルシウム以外の金属)は、1.15～2.00であり、好ましくは1.30～1.80であり、最も好ましくは1.45～1.70である。金属とリンとのモル比は、高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分析を用いて、前記原料液の場合と同様に求めることができる。 $(Ca+X)/P$ が上記範囲を外れると、微細で針状化したアパタイトとなりにくい傾向にある。

【0040】本発明において、カルシウムなどの金属元素やリンの定量は、高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分析を用いて行うことができる。より具体的には、原料、原料液あるいは生成したアパタイト粒子0.5gを白金皿に秤量し、500℃電気炉で炭化し、冷却後、塩酸5mlおよび純水5mlを加えヒーター上で煮沸溶解する。再び冷却し、純水を加え500mlとし、高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分析により、カルシウムの特性波長317.933nmにてカルシウム濃度を定量する。カルシウム以外の金属の場合は、目的とする金属の特性波長を用いることにより、同様に定量することができる。

【0041】一方、原料、原料液あるいはアパタイト粒子0.5gを秤量し濃硫酸を20ml加え、ヒーター上で湿式分解し、冷却後、過酸化水素5mlを加え、ヒーター上で加熱し、全量が2～3mlになるまで濃縮した。再び冷却し、純水で500mlとし、高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分析により、リンの特性波長213.618(nm)にてリン濃度を定量する。本発明の製造方法により得られる粒子がアパタイトである確認は、例えば、広角X線回折、赤外吸収スペクトルなどで確認する方法などによれば良い。広角X線回折での確認方法をより具体的に述べれば、X線の線源として、銅K α (波長 $\lambda=0.1542$ nm)を用いて、広角X線回折を測定し、回折角(2θ)が25.5～26.5度に(002)面ピークが存在し、さらに回折角(2θ)

が32.5〜33.5度に(300)面ピークが存在することを確認すればよい。

【0042】本発明の製造方法では、アパタイトの収率が75%以上、より好ましくは80%以上、更には90%以上、最も好ましくは95%である。本発明におけるアパタイトの収率とは、広角X線回折を用いて求める。より具体的には、X線の線源として、銅K α (波長 $\lambda = 0.1542\text{ nm}$)を用いて測定した広角X線回折から、アパタイト由来の(002)面ピーク強度と、アパタイト以外、例えば炭酸カルシウムの場合には約29度の(104)面ピーク、リン酸水素カルシウム二水和物の場合には約12度の(020)面ピーク、リン酸三カルシウム(Ca₃(PO₄)₂)の場合には約31度の(0210)面ピーク強度の比から算出することができる。

【0043】本発明のアパタイト粒子は、重量平均繊維径が100 nm以下であり、かつ重量平均繊維長と重量平均繊維径の比である平均アスペクト比が10以上、好ましくは15以上、最も好ましくは20以上である。ここで、前記重量平均繊維長、重量平均繊維径、および平均アスペクト比は、単位体積中に繊維長 L_i 、繊維径 D_i のアパタイト粒子が N_i 個存在するとき、
重量平均繊維長 $L = \sum L_i^2 N_i / \sum L_i N_i$
重量平均繊維径 $D = \sum D_i^2 N_i / \sum D_i N_i$
平均アスペクト比 $L/D = (\sum L_i^2 N_i / \sum L_i N_i) / (\sum D_i^2 N_i / \sum D_i N_i)$
と定義することができる。

【0044】実際には、得られたアパタイト粒子の走査型電子顕微鏡(SEM) (写真倍率5.0万倍)により観察し、最低100個の粒子を任意に選択し、繊維長 L 、繊維径 D を算出する。その後、これらの値から重量平均繊維径、平均アスペクト比を上記の計算式に従って求めることができる。本発明により得られるアパタイト粒子は、微細でかつ高度に針状化したアパタイトであり、焼結体原料、カラム充填材、イオン交換材、プラスチックやゴムの補強材として好適に用いられることが期待できる。以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に制限されるものではない。なお、以下の実施例、比較例において記載した評価は、以下の方法により実施した。

【0045】(1) 広角X線回折
測定条件は以下のとおりである。

X線：銅K α

波数：0.1542 nm

管電圧：40 KV

管電流：200 mA

走査速度：4 deg./min

発散スリット：1 deg.

散乱スリット：1 deg. 受光スリット：0.15 mm

【0046】(2) 走査型電子顕微鏡(SEM)観察

日立製作所(株)製S-5000用いて、5.0万倍の明視野像を撮影し、2000個の粒子を任意に選択して、アパタイトの重量平均繊維径および平均アスペクト比を求めた。

(3) 原料、原料液あるいはアパタイト粒子の、金属原子とリンとのモル比(Ca+X)/P

原料、原料液あるいはアパタイト粒子のカルシウム、その他の金属およびリンを定量し、モル比を算出した。

【0047】(a) カルシウムの定量：原料、原料液あるいはアパタイト粒子0.5 gを白金皿に秤量し、500℃電気炉で炭化する。冷却後、塩酸5 mlおよび純水5 mlを加えヒーター上で煮沸溶解する。再び冷却し、純水を加え500 mlとした。装置はThermo Jarrell Ash製IRIS/IPを用いて、高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分析により、波長317.933 nmにて定量した。

【0048】(b) リンの定量：原料、原料液あるいはアパタイト粒子0.5 gを秤量し濃硫酸を20 ml加え、ヒーター上で湿式分解した。冷却後、過酸化水素5 mlを加え、ヒーター上で加熱し、全量が2〜3 mlになるまで濃縮した。再び冷却し、純水で500 mlとした。装置はThermo Jarrell Ash製IRIS/IPを用いて、高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分析により、波長213.618 (nm)にて定量した。

【0049】

【実施例1】リン酸一水素カルシウム・二水和物171.1 g (0.994モル)、リン酸マグネシウム第二・三水和物14.6 g (0.084モル)、炭酸カルシウム21.6 g (0.216モル)、フッ化カルシウム11.2 g (0.144モル)を蒸留水2000 mlに40℃以下の温度条件で配合し、原料液とした。その後、攪拌装置を有する5 Lオートクレーブ中に原料液を入れ、250 rpmで攪拌しながら、窒素で十分置換した後、250℃に昇温した。この時の圧力は4.0 MPaであった。この状態を5時間保持し、水熱合成を行った。その後、加熱をやめ、室温まで冷却し、攪拌装置を停止し、白色懸濁液を抜き出した。得られた白色懸濁液を濾過、蒸留水による洗浄を十分な回数繰り返し行った後、80℃にて乾燥し、白色粉末を得た。評価結果を表1に示す。

【0050】

【実施例2】リン酸一水素カルシウム・二水和物150.4 g (0.874モル)、リン酸マグネシウム第二・三水和物14.7 g (0.085モル)、炭酸カルシウム33.6 g (0.336モル)、フッ化カルシウム11.2 g (0.144モル)を蒸留水2000 mlに40℃以下の温度条件で配合し、原料液とした。以後の操作は、実施例1と同様にして実施した。評価結果を表1に示す。

【0051】

【実施例3】リン酸一水素カルシウム・二水和物124.9g(0.726モル)、リン酸マグネシウム第二・三水和物22.0g(0.126モル)、炭酸カルシウム5.4g(0.054モル)、フッ化カルシウム17.8g(0.228モル)を蒸留水2000mlに40℃以下の温度条件で配合し、原料液とした。以後の操作は、実施例1と同様にして実施した。評価結果を表1に示す。

【0052】

【実施例4】リン酸一水素カルシウム・二水和物129.3g(0.752モル)、リン酸マグネシウム第二・三水和物4.4g(0.025モル)、炭酸カルシウム12.8g(0.128モル)、フッ化カルシウム10.0g(0.128モル)を蒸留水2000mlに40℃以下の温度条件で配合し、原料液とした。以後の操作は、実施例1と同様にして実施した。評価結果を表1に示す。

【0053】

【実施例5】リン酸一水素カルシウム・二水和物186.1g(1.081モル)、水酸化マグネシウム4.9g(0.085モル)、炭酸カルシウム12.8g(0.128モル)、フッ化カルシウム11.2g(0.144モル)を蒸留水2000mlに40℃以下の温度条件で配合し、原料液とした。以後の操作は、実施例1と同様にして実施した。評価結果を表1に示す。

【0054】

【実施例6】塩化カルシウム139.7g(1.259モル)、85%リン酸124.5g(1.080モル)、水酸化マグネシウム2.0g(0.035モル)、フッ化カルシウム11.2g(0.144モル)を蒸留水2000mlに40℃以下の温度条件で配合し、原料液とした。以後の操作は、実施例1と同様にして実施した。評価結果を表1に示す。

【0055】

【実施例7】塩化カルシウム139.7g(1.259モル)、85%リン酸124.5g(1.080モル)、ヨウ化銅6.7g(0.035モル)、フッ化カルシウム11.2g(0.144モル)を蒸留水2000mlに40℃以下の温度条件で配合し、原料液とした。以後の操作は、実施例1と同様にして実施した。評価結果を表1に示す。

【0056】

【比較例1】水酸化カルシウム74.2g(1.00モル)を蒸留水2000mlに分散、かき混ぜた懸濁液中に、28.3%リン酸水溶液204.8g(リン酸:0.60モル)を、5ml/minの速度で滴下し、ゲル状の白色沈殿を生成させ、原料液とした。以後の操作

は、実施例1と同様に行った。評価結果を表2に示す。

【0057】

【比較例2】水酸化カルシウム74.2g(1.00モル)を蒸留水2000mlに分散、かき混ぜた懸濁液中に、28.3%リン酸水溶液204.8g(リン酸:0.60モル)を、5ml/minの速度で滴下し、ゲル状の白色沈殿を生成させ、その後、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)2.28g(8ミリモル)を加えたものを原料液とした。以後の操作は、実施例1と同様にして行った。評価結果を表2に示す。

【0058】

【比較例3】リン酸水素カルシウム二水和物40.0g(0.23モル)と平均粒子径が100nmの軽質炭酸カルシウム15.3g(0.15モル)を蒸留水500mlに分散、懸濁させた。その後の操作は実施例1と同様にして行った。評価結果を表2に示す。

【0059】

【比較例4】塩化カルシウム31.8g(0.287モル)を蒸留水250mlに溶解し(液a)、リン酸水素二カリウム29.9g(0.172モル)を蒸留水250mlに溶解し(液b)、液aと液bとを室温にて混合し、沈殿物が多く存在する液(液c)を得た後、この液cを80℃の500mlの蒸留水にマイクロポンプにて1時間かけて滴下したものを原料液とした。この後、更に溶液のpHが常時約4.5となるように、1M水酸化カリウム水溶液を加え、80℃の状態に2時間保持した。生成した白色沈殿物を濾過・水による洗浄を十分な回数、繰り返し行った後、80℃にて乾燥し、白色粉末を得た。評価結果を表2に示す。

【0060】

【比較例5】リン酸一水素カルシウム・二水和物171.1g(0.994モル)、炭酸カルシウム19.6g(0.196モル)、フッ化カルシウム10.3g(0.132モル)を蒸留水2000mlに40℃以下の温度条件で配合し、原料液とした。その後の操作は実施例1と同様にして行った。評価結果を表2に示す。

【0061】

【比較例6】リン酸一水素カルシウム・二水和物171.1g(0.994モル)、リン酸マグネシウム第二・三水和物14.6g(0.084モル)、炭酸カルシウム36.0g(0.360モル)を蒸留水2000mlに40℃以下の温度条件で配合し、原料液とした。その後の操作は実施例1と同様にして行った。評価結果を表2に示す。

【0062】

【表1】

	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
1. 原料の組成								
(A) カルシウム化合物、リン化合物および/またはリン酸カルシウム化合物								
1) 種類		a) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ b) CaCO_3	a) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ b) CaCO_3	a) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ b) CaCO_3	a) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ b) CaCO_3	a) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ b) CaCO_3	a) CaCl_2 b) H_3PO_4	a) CaCl_2 b) H_3PO_4
2) 添加量	質量部	a) 8.56 b) 1.08	a) 7.52 b) 1.68	a) 8.25 b) 0.27	a) 6.47 b) 0.64	a) 9.31 b) 0.64	a) 6.99 b) 5.29	a) 6.99 b) 5.29
(B) カルシウム以外の金属化合物								
1) 種類		$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	CoI
2) 添加量	質量部	0.73	0.74	1.10	0.22	0.25	0.10	0.34
(C) フッ素化合物								
1) 種類		CaF_2	CaF_2	CaF_2	CaF_2	CaF_2	CaF_2	CaF_2
2) 添加量	質量部	0.58	0.56	0.89	0.50	0.56	0.56	0.56
(D) 溶媒								
1) 種類		H_2O	H_2O	H_2O	H_2O	H_2O	H_2O	H_2O
2) 添加量	質量部	100	100	100	100	100	100	100
原料の $(\text{Ca} + \text{X}) / \text{P}$ (Xはカルシウム以外の金属)	モル比	1.33	1.50	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33
原料の Ca / X (Xはカルシウム以外の金属)	モル比	16.0	16.0	8.0	40.0	16.0	40.0	40.0
原料の $(\text{Ca} + \text{X}) / \text{F}$ (Xはカルシウム以外の金属)	モル比	5.0	5.0	2.5	4.0	5.0	5.0	4.0
2. 水熱合成条件								
1) 温度	℃	250	250	250	250	250	250	250
2) 圧力	MPa	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
3. アパタイトの収率	%	100	100	100	100	95	90	85
4. アパタイト粒子の特性								
1) 平均結晶径 (nm)	nm	55	65	50	45	75	65	70
2) 平均アスペクト比 (L/W)		22	15	17	19	16	13	12
3) $(\text{Ca} + \text{X}) / \text{P}$ (Xはカルシウム以外の金属)	モル比	1.60	1.57	1.66	1.66	1.67	1.63	1.59

【0063】

【表2】

	単位	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
1. 原料組成							
(A) カルシウム化合物、リン化合物、および/またはリン酸カルシウム化合物							
1) 種類		a) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ b) H_3PO_4	a) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ b) H_3PO_4	a) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ b) CaCO_3	a) CaCl_2 b) K_2HPO_4	a) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ b) CaCO_3	a) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ b) CaCO_3
2) 添加量	質量部	a) 3.71 b) 2.90	a) 3.71 b) 2.90	a) 8.00 b) 3.05	a) 3.18 b) 2.99	a) 8.56 b) 0.98	a) 8.56 b) 1.80
(B) カルシウム以外の金属化合物							
1) 種類		-	-	-	-	-	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
2) 添加量	質量部	-	-	-	-	-	0.75
(C) フッ素化合物							
1) 種類		-	-	-	-	CaF_2	-
2) 添加量	質量部	-	-	-	-	0.52	-
(D) 溶媒							
1) 種類		H_2O	H_2O	H_2O	H_2O	H_2O	H_2O
2) 添加量	質量部	100	100	100	100	100	100
原料の $(\text{Ca} + \text{X}) / \text{P}$ (Xはカルシウム以外の金属)	モル比	1.67	1.67	1.67	1.67	1.33	1.33
原料の Ca / X (Xはカルシウム以外の金属)	モル比	-	-	-	-	-	16
原料の $(\text{Ca} + \text{X}) / \text{F}$ (Xはカルシウム以外の金属)	モル比	-	-	-	-	5.0	-
2. 水熱合成条件							
1) 温度	℃	250	250	250	80	250	250
2) 圧力	MPa	4.0	4.0	4.0	大気圧下	4.0	4.0
3. アパタイトの収率	%	100	3	100	100	70	アパタイト生成せず
4. アパタイト粒子の特性							
1) 平均粒径(nm)	nm	55	75	320	145	110	-
2) 平均アスペクト比(L/D)		4	9	4	3	8	-
3) $(\text{Ca} + \text{X}) / \text{P}$ (Xはカルシウム以外の金属)	モル比	1.67	1.51	1.67	1.67	1.57	-

【0064】

【発明の効果】本発明の製造方法により、微細でかつ高度に針状化したアパタイト粒子を、効率良く製造することができ、また、得られるアパタイト粒子は、生体用材

料、カラムなどの充填用材料、更にはプラスチックやゴムの補強用材料などの用途に好適であることが期待できる。